

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-543595

(P2002-543595A)

(43) 公表日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

フォーマット\* (参考)

F 5 F 0 4 1

A

C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-614514(P2000-614514)

(86) (22) 出願日 平成12年4月17日 (2000. 4. 17)

(85) 翻訳文提出日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 1 0 2 8 3

(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 6 5 6 6 6

(87) 国際公開日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 9 9 , 1 8 6

(32) 優先日 平成11年4月23日 (1999. 4. 23)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ユニバーシティー オブ シンシナティ

アメリカ合衆国 オハイオ、シンシナティ、クリフトン アベニュー 2624

(72) 発明者 パークハーン、ロナルド、エイチ

アメリカ合衆国 オハイオ、シンシナティ、サウス ハンプトン コート 1464

(72) 発明者 チャオ、リャン - チウン

アメリカ合衆国 オハイオ、シンシナティ、サイオト ストリート ナンバー

807 2930

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

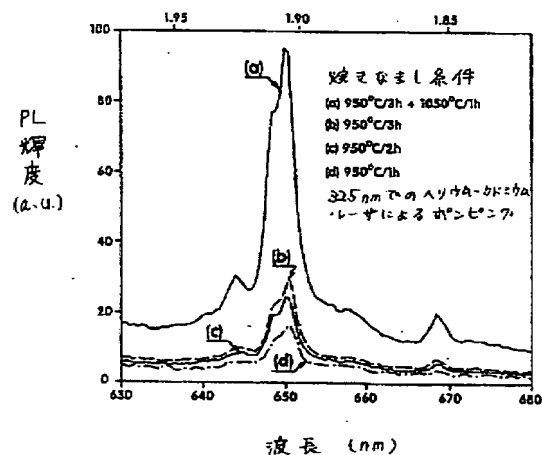
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類元素でドーピングされたワイドギャップ半導体により形成した可視光線発光デバイス

(57) 【要約】

原子状態の遷移に基づいて種々の波長で発光する、1つまたはそれ以上の元素でドーピングされたワイドギャップ半導体層を含む可視光線発光デバイス。上記半導体は、好適には、エルビウム、プラセオジウムまたはトリウムのようなランタニドでドーピングされた、GaN、InN、AlN、BNまたはその合金であることが好ましい。WBGsを焼きなますことにより、発光を改善することができる。

エネルギー(eV)



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 I I I - V 族およびIV族のワイドギャップ半導体の中の1つから選択された半導体材料を含み、前記材料内に埋設された、可視光線-紫外線スペクトル内で発光できるだけの量の発光元素を含み、前記元素が、可視光線スペクトル内またはそれより高いスペクトル内で発光するのに適している、部分的に満たされた内部遷移レベルを持つ発光元素を含む、可視光線-紫外線スペクトル内で発光する発光デバイス。

【請求項2】 請求項1記載のデバイスにおいて、前記ワイドギャップ半導体材料が、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化インジウム、窒化ホウ素、その合金およびダイヤモンドからなる群から選択されるデバイス。

【請求項3】 請求項2記載の発光デバイスにおいて、前記発光元素が、遷移金属および希土類元素からなる群から選択される発光デバイス。

【請求項4】 請求項3記載のデバイスにおいて、前記発光元素が、希土類元素からなる群から選択される発光デバイス。

【請求項5】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記半導体が、約0.1～10原子百分率の希土類元素を含む発光デバイス。

【請求項6】 請求項4記載の発光デバイスにおいて、前記希土類元素が、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、トリウム、イットリウム、およびルテチウムからなる群から選択される発光デバイス。

【請求項7】 請求項6記載の発光デバイスにおいて、前記希土類元素が、トリウム、プラセオジウムおよびエルビウムからなる群から選択される発光デバイス。

【請求項8】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記半導体材料がGaNである発光デバイス。

【請求項9】 請求項5記載発光デバイスにおいて、前記半導体材料が、分子ビーム・エピタキシーにより形成される発光デバイス。

【請求項10】 少なくとも2つの別々の希土類元素を含む、請求項4記載の発光デバイス。

【請求項11】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記発光元素がクロムである発光デバイス。

【請求項12】 室温において、可視光線－紫外線スペクトル内で発光する発光デバイスを形成する方法であって、半導体材料を形成する段階を含み、前記材料が、III－V族およびIV族のワイドギャップ半導体からなる群から選択され、また、前記半導体に、可視光線を発光できるだけの量の発光元素を加える段階を含み、前記発光元素が、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するだけの、部分的に満たされた内部遷移レベルを持つ方法。

【請求項13】 請求項12記載の方法において、前記半導体が形成される時に、前記発光元素が元の位置で組合わされる方法。

【請求項14】 請求項12記載の方法において、前記発光元素が、前記半導体材料内に注入される方法。

【請求項15】 請求項12記載の方法において、前記半導体材料が、ある温度で、前記デバイスの可視光線放射を、改善するのに十分な時間焼きなまされる方法。

【請求項16】 請求項12記載の方法において、前記発光元素がクロムである方法。

【請求項17】 請求項14記載の方法において、前記発光元素が前記半導体材料と結合された後で、前記半導体材料が焼きなまされる方法。

【請求項18】 請求項12記載の方法において、前記発光元素が、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、およびルテチウムおよびその混合物からなる群から選択される方法。

【請求項19】 請求項18記載の方法において、前記発光元素が、ツリウム、プラセオジウムおよびエルビウムからなる群から選択される方法。

【請求項20】 請求項12記載の方法において、前記半導体材料がGaNである方法。

【請求項21】 請求項18記載の方法において、少なくとも2つの異なる

希土類元素が、上半導体材料と結合される方法。

【請求項22】 請求項18記載の方法において、3つの別々の希土類元素が、前記半導体材料と結合される方法。

【請求項23】  $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InN}$ およびその合金からなる群から選択した、これらの重なり合った半導体層を含む発光デバイスであって、前記各層が、異なる波長で前記各層を発光させることができる、ある量の別々の希土類元素を含む発光デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の背景)

発光ダイオード（LED）および関連発光デバイスは、多くの用途に使用されている。これらは、簡単なパネル・ライトから複雑なディスプレイおよびレーザに至るまで大部分の発光デバイスで使用することができる。現在、LEDは、自動車産業、消費者計器装備エレクトロニクス、および多くの軍事用の用途に使用されている。異なる波長の光を発生させるために、異なる化合物が使用される。例えば、アルミニウム・ガリウム砒素は赤のLED用に、ガリウム燐化アルミニウムは緑のLED用に、GaNは青のLED用に使用される。これらの異なる材料から形成される発光材料は、多くの場合、製造するのが難しい。異なるLEDを一緒に使用するには、本来、電流および電圧要件のような異なる性能特性を許容できなければならない。

## 【0002】

希土類元素（RE）、および部分的に満たされた内かく（inner shell）を備えた他の元素のような発光元素でドーピングされたワイドギャップ半導体（WBGs）は、LEDにとって特に魅力のあるものである。何故なら、帯域幅ギャップ値により、発光効率が增大するように見え、不純物を導入しなくても、室温で動作できるからである。ワイドギャップは、通常、2 eVまたはそれよりも大きい帯域幅ギャップを指す。エルビウムでドーピングした砒化ガリウム、燐化ガリウム、GaN、ZnSeおよびSiCを含む、いくつかのWBGs類からのエレクトロルミネセンスが報告されている。エルビウムでドーピングした半導体発光ダイオードは、約1.5ミクロンの赤外線を発光することが分かっている。赤外線発光は、エルビウム原子の最低励起状態（ $^4I_{13/2}$ ）と基底状態（ $^4I_{15/2}$ ）との間の透過率に対応する。初期のエルビウムでドーピングした半導体発光ダイオードは、非常に低温でしか、赤外線を発光しなかった。しかし、最近の進歩により、室温付近の温度で赤外線を発光できるようになった。赤外線を発光する、エルビウムでドーピングしたGaNは、通信産業において非常に有用であったが、可視光線の発光を必要とする発光ダイオードの分野では今迄役に立たなかった。

**【0003】****(発明の概要)**

本発明は、希土類元素および遷移金属のような内かくが部分的に満たされている元素でドーピングしたワイドギャップ半導体基板を形成することができ、広い温度範囲で可視光線および紫外線スペクトルで発光を行うことができるようにすることを目的とする。ワイドギャップ半導体材料は、ダイヤモンド、GaN、AlN、InN、BNおよびその合金を含むIII-V族およびIV族の材料である。これらの材料は、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、またはルテチウム、または内かくが部分的に満たされている他の元素のような元素でドーピングされる。

**【0004】**

ワイドギャップ半導体材料を適当に形成し、希土類元素を適当に導入することにより、可視光線スペクトル内で発光を行う発光ダイオードを形成することができる。

**【0005】**

適当なドーパント材料を選択することにより、適当な色を選択することができる。例えば、GaN内においては、エルビウムは緑色の光を発光するが、ツリウムは青の光を発光し、プラセオジウムは赤の光を発光する。

**【0006】**

下記の詳細説明を読み、図面を見れば、本発明の目的および利点を、よりよく理解することができるだろう。

**【0007】**

本発明の発光デバイスを形成するために、ワイドギャップ半導体材料を、有効な量の希土類元素でドーピングした基板上に形成する。基板自身としては、シリコン、シリカ、サファイヤ、金属、セラミックおよび絶縁体のような任意の共通使用の基板を使用することができる。

**【0008】**

WBG Sは、III-V族材料またはダイヤモンドのようなIV族材料である。よ

り詳細に説明すると、WBG S材料は、Ga N、In N、Al N、B Nおよびこれらの合金のようなIII-V族半導体を含むことができる結晶性半導体を形成する任意の製造方法を使用することができる。適当な技術としては、分子ビーム・エピタキシー(MBE)、有機金属化合物化学堆積法(MOCVD)、化学堆積法(CVD)、プラズマ強化化学堆積法(PCVD)、水素化物気相エピタキシー(HVPE)およびPEC D等がある。必要な厚さのWBG S材料が基板上に形成される。発光目的のためには、WBG Sの厚さは重要ではない。実用上の理由から、WBG S層の厚さは、約0.2~約5ミクロンであるが、好適には、1~2ミクロンであることが好ましい。

#### 【0009】

ワイドギャップ半導体内において、希土または遷移金属を光学的に強く活性化するには、III族欠乏成長コンディショナーを使用すべきである。そうすれば、希土類元素を光学的に活性な場所に位置させることができ、それにより高いエネルギー発生または可視光線発光を促進する。

#### 【0010】

ドーパント材料は、可視光線発光または紫外線発光を行うことができる、遷移レベルの、部分的に満たされている内かくを持つ材料である。ドーパント材料としては、好適には、クロムのような遷移金属、またはランタニド族から選択することが好ましい希土類元素を使用することができ、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、またはルテチウムの中の任意のものを使用することができる。通常、エルビウム・ドーパントは、青を表示するためのツリウム、赤を表示するためのプラセオジウム、緑を表示するためのエルビウムを含む。これらのドーパントは、インシツ法、またはイオン注入法により、WBG S内に加えることができる。一般に、濃度は、約0.1原子百分率以下から約10原子百分率までの比較的高い濃度とすることができる。ドーパントの濃度は、発光が停止するまで増大することができる。一般に、好適な濃度は、約0.1原子百分率から約10原子百分率の範囲内である。

#### 【0011】

さらに、各層が異なる発光希土類元素でドーピングされている、GaNのような3つの重畳WBG層を使用して4色ディスプレイを作ることができる。各層に対して別々の配線を使用することができ、各層を、透明な絶縁層により分離することができる。4色ディスプレイを作るために、横に隣接する発光ダイオードのアレーを使用することができる。同じWBG内で、ドーパントの組合わせを使用することができる。

#### 【0012】

WBGの焼きなましを行うことが望ましい場合もある。このような焼きなましを行うと、あるレベルまで発光が増大する傾向がある。通常、WBGは、アルゴンまたは他の不活性環境内で、800～1200℃の温度で、1～5時間焼きなまされる。より好適な温度は850～1050℃であり、最も好適な温度は約950℃である。

#### 【0013】

以下の詳細な説明を読めば、本発明をよりよく理解することができるだろう。

##### <例1>

2インチ(50mm)のpSi基板上で、Riber MBE-32システム内にエルビウムでドーピングしたGaNフィルム即ちGaN薄膜を成長させることにより、エルビウムでドーピングされた可視光線発光GaNショットキー接触LEDを形成した。原子状態の窒素を発生するために、SVTArfプラズマ源を使用する一方で、ガリウム(7N純度)およびエルビウム(3N)フラックスを供給するために、固体源を使用する。この用途の場合には、最初、GaNバッファ層が、600℃の温度で10分間堆積され、その後で、750℃の温度でGaNを成長させた。成長条件は下記の通りである。プラズマ電力400ワットでの窒素流速：1.5 sccm、 $(8.2 \times 10^{-7})$ トルのビーム圧力に対応する)ガリウム・セル温度：922℃、エルビウム・セル温度：1100℃。この条件下でのGaN成長速度は、約0.8ミクロン/時であり、エルビウム濃度は、約 $10^{20} / \text{cm}^3$ であった。厚さ2.5ミクロンのGaNフィルムを使用した。

#### 【0014】

GaN：エルビウム・フィルム上で、ショットキー(Schottky)・ダイオード



を製造するために、半透明のアルミニウム層をスパッタリングにより堆積した。アルミニウム・フィルムを、剥離プロセスにより、面積が変化する一連のリング構造体にパターン形成した。アルミニウム・リングは、個々のショットキー接点として機能し、広い連続しているアルミニウム面は、共通のアース電極として使用した。紫外線波長および可視光線波長でのエレクトロルミネセンスの特性は、光電増倍管検出装置を備える0.3m Acton Research社のスペクトロメータで測定した。すべての測定は、直流バイアス電圧および電流を使用して室温で行った。

#### 【0015】

GaN:エルビウム・ショットキーLEDに1ミリアンペア程度の逆バイアス電流を加えたところ、通常の周囲の照明条件の下で肉眼で見ることができる緑の光を発光した。発光スペクトルは、緑色に発光する537および558nmのところの2本の非常に明るくて、狭いラインからなる。2本の緑色のラインは、<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> および<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> レベルから<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 基底状態までのエルビウム発光として識別された。シリコン上で成長した同じGaNエルビウム・フィルムのホトルミネセンス特性は、325ナノメートルの波長で、ヘリウム・カドミウム・レーザ励起源により測定した。これは、GaN帯域ギャップより大きなエネルギーに対応するもので、同じ2つの遷移から緑色の光を発光した。413ナノメートルおよび666/672ナノメートルのところで小さなELピークが観察された。

#### 【0016】

上記デバイスは、順方向の導通に対して約8.5ボルトのしきい値電圧を持っていた。20ボルトの順方向の電圧における電流値は350ミリアンペアであった。20ボルトの逆電圧の場合には、約30マイクロアンペアの電流が測定された。上記ダイオードの静電容量電圧特性は、約11.5ボルトの電圧遮断を持ち、約 $10^{12} / \text{cm}^3$ の実効GaNキャリアを持つ。約34キロオームの電流電圧特性で得られた高いダイオード順方向抵抗は、恐らく、GaN層の高い比抵抗によるものと思われる。静電容量電圧特性から計算したショットキー・バリヤ高さは、約9ボルトであり、しきい値電圧と一致した。この高い電圧は、恐らく、アルミニウム-GaN界面上に絶縁層が存在することを示す。

## 【0017】

数値の広い範囲にわたって、光学的出力とバイアス電流との間に直線的関係が維持される。200ミリアンペア以下の電流値においては、上記関係は直線的である。

## 【0018】

## &lt;例2&gt;

C-軸サファイヤ基板上的Ribier MBE-32システム内に、エルビウムでドーピングしたGaNフィルムを形成する。ガリウム(7N純度)、アルミニウム(6N)およびエルビウム(3N)フラックスを供給するために、固体源を使用した。一方、原子状態の窒素を発生するために、SVTA社のrfプラズマ源を使用した。基板は、最初、中間 $10^{-5}$ トルのチャンバ圧に対応する、1.5sccmのN<sub>2</sub>流速の下で、400ワットrf電力で30分間、750℃で窒化した。(970℃のセル温度で) $2.3 \times 10^{-6}$ トルのアルミニウム・ビーム圧力で、10分間550℃でAlNバッファ層を成長させた。エルビウムでドーピングしたGaNの成長は、(922℃のセル温度で) $8.2 \times 10^{-7}$ トルの一定のガリウム・ビーム圧力で、3時間750℃で行われた。エルビウムのセル温度は、950～1100℃の範囲内で変化した。結果として得られたGaNフィルムの厚さは、通常、2.4μmであり、走査電子顕微鏡(SEM)および透過光学的分光方法で測定した場合の、成長速度は0.8μm/時であった。ホトルミネセンス(PL)特性を、2つの励起源、すなわち、(a)325nmで、GaN帯域ギャップヘリウム・カドミウム・レーザより上の励起源(サンプル上で4～8mW)；(b)488nmで、GaN帯域ギャップアルゴン・レーザより下の励起源(25～30mW)で測定した。紫外線(UV)-可視光線波長(350～600nm)に対する光電倍增管、および赤外線(1.5μm)測定用のインジウム・ガリウム砒素検出装置を備えるO.3mAction Research社のスペクトロメータによりPL信号を分析した。エルビウムでドーピングしたGaNサンプルのPL信号は、88～400絶対温度範囲内で入手された。帯域ギャップ励起(ヘリウム-カドミウム・レーザ)上においては、エルビウムでドーピングしたGaNフィルムから肉眼で見ることができる緑色の発光が

見られた。

### 【0019】

537 nmおよび558 nmのところに、最も明るいラインを持つ緑色波長領域内で2つの大きな発光多重線が観察された。広い発光領域も観察され、そのピークは、480 nmの青色の光のところに位置していた。通常、GaN PL内の約540～550 nmのところで観察される黄色のバンドは存在しない。

### 【0020】

#### <例3>

2インチ(50mm)の厚さのp-Si(111)基板上に、Riber MEB-32システム内で、プラセオジムでドーピングしたGaNフィルムを成長させた。ガリウムおよびプラセオジム・フラックスを供給するために固体源を使用した。一方、原子状態の窒素を発生するために、SVTA社のrf-プラズマ源を使用した。GaN:Prが成長した後で、GaN:Er用の上記手順を行った。基板成長温度を750℃に維持し、プラセオジム・セル温度を1200℃に維持した。GaN:Erに対する作業からみて、このセル温度の場合、プラセオジムの濃度は $10^{18} - 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲内になると推定する。PL特性を、それぞれ、325 nmおよび488 nmの波長で、ヘリウム-カドミウムおよびアルゴン・レーザ励起源を使用して測定した。PLおよび信号びEL信号の特性を、紫外線-可視光線波長に対する光電倍增管(PMT)、および赤外線測定用のインジウム・ガリウム砒素検出装置を備える、Acton Research社のスペクトロメータにより測定した。EL特性を測定するために、GaN:Pr構造体上に、透明で導電性のインジウム-錫-酸化物(ITO)層をスパッタリングして接点を形成した。

### 【0021】

(325 nmの)ヘリウム-カドミウムPL励起により、プラセオジムでドーピングしたGaNから肉眼で見ることができる、非常に明るくて、濃い赤の光が発光した。図1は、シリコン上で成長させた1.5 μmの厚さのGaNフィルムの可視波長における室温のPLを示す。このスペクトルは、650 nmのところに赤の領域内に、非常に明るい発光を示し、同時に、668 nmのところに、弱

い二次ピークを示す。

#### 【0022】

##### <例4>

プラセオジム－プラチナ液体合金イオン源（L A I S）を使用して、M i c r o B e a m 1 5 0 F I Bシステム内でプラセオジム注入を行った。プラチナ－プラセオジム合金は、87：13の原子百分率で、プラセオジムとプラチナとを混合して作った。この方法により、718℃の融点を持つ共融合金ができる。質量スペクトル分析により、全目標電流の75%を示す、0～200 p Aの $P r^{2+}$ 目標電流が発生したことが分かった。－50 p Aの $P t^{+}$ 目標出力も観察された。

#### 【0023】

$P r^{2+}$ ビームは、高電圧に加速され、M B E、H V P E、およびメタルオーガニック化学堆積法（M O C V D）により成長させたG a Nフィルム上で、室温で、注入を行った。F I B注入の後で、サンプルを異なる条件下で焼きなました。325 nmで、C Wヘリウム－カドミウム・レーザを使ってサンプルをポンピングすることにより、室温でP L測定を行った。ヘリウム－カドミウム・レーザの焦点は、サンプル表面に当てられ、この場合、レーザ電力およびビーム直径は、それぞれ、12 mWおよび200  $\mu$ mであった。P L信号は、ロックイン・アンプにより集められ、その特性を、紫外線－可視波長に対する光電倍增管（P M T）検出装置、および赤外線測定用の0℃に冷却したインジウム・ガリウム・砒素検出装置を備える、0.3 m A c t o n R e s e a r c h社のスペクトロメータにより測定した。1.67 nm/mmの解像度の1200溝/mmの格子を紫外線－可視波長用に使用した。

#### 【0024】

図は、M B Eによりサファイヤ上で成長したプラセオジム注入G a NフィルムのP L輝度に対する焼きなましの効果を示す。注入パターンは、136  $\mu$ m×136  $\mu$ mの正方形である。注入は、目標電流が200 p Aである300 k e Vの $P r^{2+}$ ビームを使用して行われた。ピクセル露出時間は、1.14 ミリ秒であり、ピクセル・サイズは0.265  $\mu$ m×0.265  $\mu$ mであった。その結果、発

光線量は $\sim 1 \times 10^{15}$  原子/cm<sup>2</sup>であった。TRIM95<sup>9</sup>を使用しての、これらの注入条件のシミュレーションによれば、投影領域は $\sim 60$  nmであり、ピーク濃度は、 $-1.7 \times 10^{20}$  原子/cm<sup>3</sup>である。サンプルは、最初、950℃で、アルゴンの流れの中で1時間焼きなまされた。この最初の焼きなましの後で、650 nmのところのピークが、ハッキリ見えるようになった。次に、サンプルは、950℃で、もう2時間焼きなまされ、その結果、650 nmのところのピークの輝度が増大した。3回目の焼きなましは、1050℃で、1時間行われ、その結果、650 nmのところのPL輝度は、係数4だけ増大した。注入パターンが小さかったにもかかわらず(136  $\mu$ m  $\times$  136  $\mu$ m)、赤の発光輝度は、肉眼で容易に見ることができるほどの十分な明るさを持っていた。4回目そして最後の焼きなましは、1050℃で行われ、その結果、PLの輝度は低減した。このことは、GaNフィルム内に注入されたPr<sup>3+</sup>イオンを光学的に活性化するには、1050℃での1回の焼きなましは適当であることを示唆している。プラセオジウムでドーピングしたスルフィド・ガラスからも類似のPLスペクトルが観察された。

#### 【0025】

##### <例5>

同様に、GaN領域を、プラセオジウムFIB注入によりパターン形成した。注入は、放射線量を $\sim 4.7 \times 10^{14}$  とするために、290 keVのPr<sup>2+</sup>ビームにより行われた。FIB注入の後で、サンプルをアルゴン内で、1050℃で1時間焼きなました。ヘリウム-カドミウム・レーザからの紫外線励起の下で、注入領域は、赤の光を発光し、一方、注入を行わなかった周囲の領域は、GaNの黄色の帯状の発光を行った。

#### 【0026】

##### <例6>

また、HVPEおよびMOCVDにより成長したGaN上で、プラセオジウム注入を行った。 $1 \times 10^{15}$  原子/cm<sup>2</sup>の放射線量と290 keVのビーム・エネルギーで、両方のサンプル上の141  $\mu$ m  $\times$  141  $\mu$ mの正方形の領域に、注入を行った。両方のサンプルおよびプラセオジウム注入を行ったMBEサンプル(放

射線量  $4.7 \times 10^{14}$  原子/cm<sup>2</sup> は、650 nm のところで、明るい赤の光を発光したが、この発光は、Pr<sup>3+</sup> の  $^3P_0 - ^3F_2$  遷移に対応する。これら3つのサンプルは、すべて、365 nm 付近で、類似の帯状の縁部発光を行った。

#### 【0027】

##### <例7>

サファイヤ上にMBEにより、プラセオジム注入を行ったGaNフィルムを成長させた。 $4.7 \times 10^{14}$  Pr/cm<sup>2</sup> の放射線量でFIB注入を行った後で、サンプルを、アルゴン中で、1050℃で1時間焼きなました。インシツードーピングしたGaNフィルムのプラセオジムの濃度は、 $10^{18} \sim 10^{20}$  原子/cm<sup>3</sup> の範囲内と推定される。通常、インシツードーピングしたGaNサンプルのPL輝度は、上記例内で励起される、遥かに大量のプラセオジムでドーピングした量から予想される、FIB注入サンプル内のPL輝度より明るい（ $\sim 5 \times$ ）。これらサンプルの場合、648 nm および 650 nm のラインの半値全幅（FWHM）は、 $\sim 1.2$  nm であり、これは3.6 meV に対応する。

#### 【0028】

それ故、本発明は、輝度ドーパントを使用して、ワイドギャップ半導体材料から発光デバイスを作るために使用することができる。発光の特定の波長は、明らかに、追加した化合物により異なる。さらに、独自の発光デバイスを開発するために、希土注入物を組み合わせることができる。それ故、本発明により、赤外線領域から紫外線領域までの種々様々な異なる発光デバイスを作ることができる。

#### 【0029】

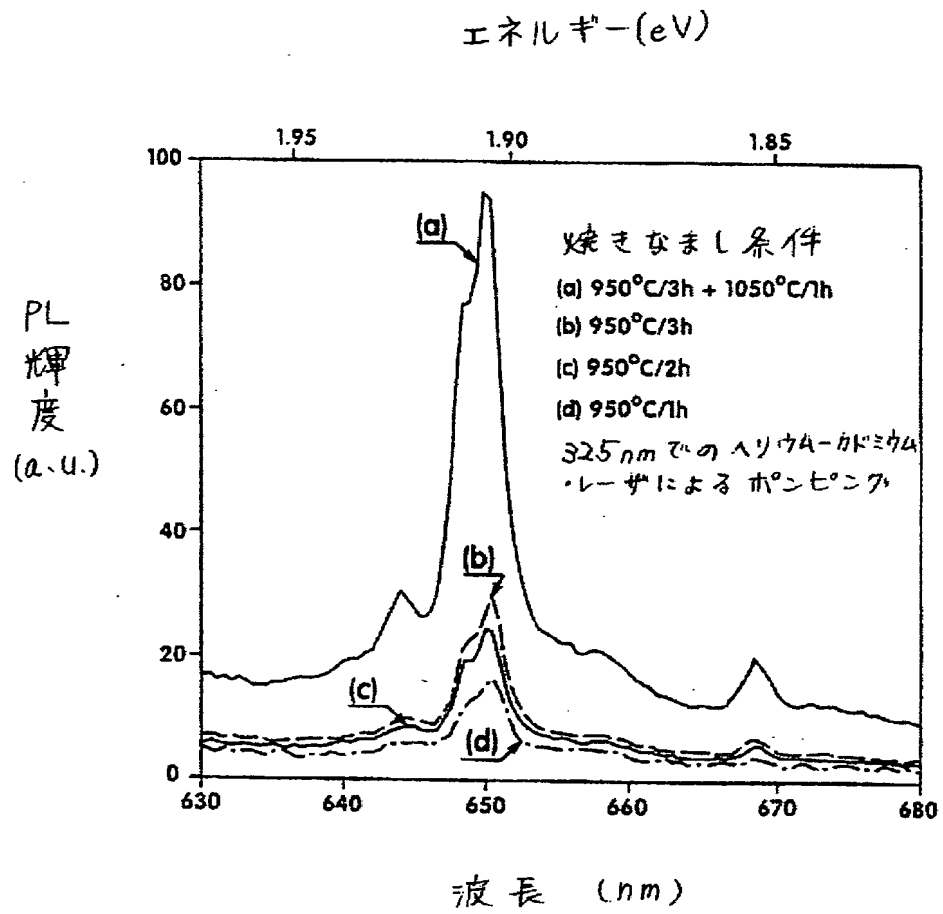
本発明を実施するための好適な方法により、本発明を説明してきたが、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によってだけ定義される。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

異なる焼きなまし条件で処理したPr注入GaNフィルムのPLスペクトルを表すグラフである。

【図1】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年11月16日(2000. 11. 16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 III-V族およびIV族のワイドギャップ半導体の中の1つから選択された半導体材料を含み、前記材料内に埋設された、可視光線-紫外線スペクトル内で発光できるだけの量の発光元素を含み、前記元素が、遷移元素またはセリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、およびルテチウムからなる群から選択されたランタニドであり、前記デバイスが、前記発光元素に可視光線を発光させることができる電圧を受入れることができる発光デバイス。

【請求項2】 請求項1記載のデバイスにおいて、前記ワイドギャップ半導体材料が、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化インジウム、窒化ホウ素、その合金およびダイヤモンドからなる群から選択されるデバイス。

【請求項3】 請求項2記載の発光デバイスにおいて、前記発光元素が、遷移金属および希土類元素からなる群から選択される発光デバイス。

【請求項4】 請求項3記載のデバイスにおいて、前記発光元素が、希土類元素からなる群から選択される発光デバイス。

【請求項5】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記半導体が、約0.1～10原子百分率の希土類元素を含む発光デバイス。

【請求項6】 請求項4記載の発光デバイスにおいて、前記希土類元素が、セリウム、プラセオジウムおよびツリウムからなる群から選択される発光デバイス。

【請求項7】 請求項6記載の発光デバイスにおいて、前記希土類元素がプ



ラセオジムである発光デバイス。

【請求項8】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記半導体材料がGa Nである発光デバイス。

【請求項9】 請求項5記載発光デバイスにおいて、前記半導体材料が、分子ビーム・エピタキシーにより形成される発光デバイス。

【請求項10】 少なくとも2つの別々の希土類元素を含む、請求項4記載の発光デバイス。

【請求項11】 請求項1記載の発光デバイスにおいて、前記発光元素がクロムである発光デバイス。

【請求項12】 室温において、可視光線－紫外線スペクトル内で発光する発光デバイスを形成する方法であって、半導体材料を形成する段階を含み、前記材料が、III－V族およびIV族のワイドギャップ半導体からなる群から選択され、また、前記半導体に、可視光線を発光できるだけの量の発光元素を加えるステップを含み、前記発光元素が、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するだけの、部分的に満たされた内部遷移レベルを持ち、さらに、

前記半導体材料を、ある温度で前記デバイスの可視光線発光を改善するのに十分な時間、焼きなます段階を含む方法。

【請求項13】 請求項12記載の方法において、前記半導体が形成される時に、前記発光元素が元の位置で組合わされる方法。

【請求項14】 請求項12記載の方法において、前記発光元素が、前記半導体材料内に注入される方法。

【請求項15】 請求項12記載の方法において、前記発光元素がクロムである方法。

【請求項16】 請求項14記載の方法において、前記発光元素が前記半導体材料と結合された後で、前記半導体材料が焼きなまされる方法。

【請求項17】 請求項12記載の方法において、前記発光元素が、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、およびルテチウムおよびその混合物からなる群から選択される方法

。

【請求項18】 請求項17記載の方法において、前記発光元素が、ツリウム、プラセオジウムおよびエルビウムからなる群から選択される方法。

【請求項19】 請求項12記載の方法において、前記半導体材料がGaNである方法。

【請求項20】 室温において、可視光線－紫外線スペクトルを発光する発光デバイスを形成する方法であって、半導体材料を形成するステップを含み、前記材料が、III－V族およびIV族のワイドギャップ半導体からなる群から選択され、また、前記半導体に、前記各元素から可視光線を発光できるだけの量の、少なくとも2つの異なる発光元素を加えるステップを含み、前記各発光元素が、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するだけの、部分的に満たされた遷移レベルを持つ方法。

【請求項21】 請求項20記載の方法において、3つの別々の希土類元素が前記半導体材料と結合される方法。

【請求項22】 AlN、BN、GaN、InNおよびその合金からなる群から選択した、これらの重畳する半導体層を含む発光デバイスであって、前記各層が、異なる波長で前記各層を発光させることができる、ある量の別々の希土類元素を含み、

前記各層が、前記希土類元素に可視光線を発光させるのに十分な電圧を受け入れることができる発光デバイス。

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年2月1日(2002. 2. 1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ⅢⅢⅢ－Ⅴ族およびⅣ族のワイドギャップ半導体の中の1つの族から選択された半導体材料を含み、且つ前記材料内に埋設された、可視光線－紫外線スペクトル内で発光できるだけの量の少なくとも二種類の発光元素を含み、該元素は、可視光線スペクトル内またはそれより高いスペクトル内で発光するのに適している、部分的に満たされた内部遷移レベルを持つ発光元素を含む、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するエレクトロルミネセンス装置。

【請求項2】 請求項1に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記ワイドギャップ半導体材料が、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化インジウム、窒化ホウ素、その合金およびダイヤモンドからなる群から選択されるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項3】 請求項2に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記発光元素が、遷移金属および希土類元素からなる群から選択されるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項4】 請求項3に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記発光元素が、希土類元素からなる群から選択されるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項5】 請求項1に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記半導体が、約0.1～10原子パーセントの希土類元素を含むエレクトロルミネセンス装置。

【請求項6】 請求項4に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記希土類元素が、セリウム、プラセオジウムおよびツリウムからなる群から選択さ

れるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項7】 請求項6に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記希土類元素の少なくとも一つはプラセオジウムであるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項8】 請求項1に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記半導体材料がGaNであるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項9】 請求項5に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記半導体材料が、分子ビーム・エピタキシーにより形成されるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項10】 少なくとも2つの別々の希土類元素を含む、請求項4に記載のエレクトロルミネセンス装置。

【請求項11】 請求項1に記載のエレクトロルミネセンス装置において、前記発光元素がクロムであるエレクトロルミネセンス装置。

【請求項12】 室温において、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するエレクトロルミネセンス装置を形成する方法であって、半導体材料を形成する段階を含み、前記材料が、III－V族およびIV族のワイドギャップ半導体からなる群から選択され、且つ前記半導体の選択された部分に、可視光線を発光できるだけの量の少なくとも2種類の発光元素を加える段階を含み、前記発光元素は、可視光線－紫外線スペクトル内で発光するだけの、部分的に満たされた内部遷移レベルを有する、上記方法。

【請求項13】 請求項12記載の方法において、前記半導体は、該装置の発光を高めるのに有効な時間だけ850～1050℃で焼きなまされる、上記方法。

【請求項14】 請求項13記載の方法において、前記発光元素が前記半導体材料と結合された後で、前記半導体材料が焼きなまされる、上記方法。

【請求項15】 請求項12記載の方法において、前記発光元素が、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、ツルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットリウム、およびルテチウムおよびその混合物からなる群から選択される、上

記方法。

【請求項16】 請求項15記載の方法において、前記発光元素が、ツリウム、プラセオジウムおよびエルビウムからなる群から選択される上記方法。

【請求項17】 請求項12記載の方法において、前記半導体材料がGaNである上記方法。

【請求項18】 請求項12記載の方法において、3つの別々の希土類元素が前記半導体材料と結合される上記方法。

【請求項19】 AlN、BN、GaN、InNおよびその合金からなる群から選択され且つ重畳した半導体層を含む発光デバイスであって、前記重畳した半導体層の各層が、異なる波長で前記各層を発光させることができるのに有効な量の別々の希土類元素を含む、発光デバイス。

【請求項20】 複数の発光ダイオードを有するエレクトロルミネセンス・ディスプレイであって、複数の発光ダイオードの各々は、AlN、BN、GaN、InNおよびその合金からなる群から選択された半導体材料を含み、該半導体材料は、隣接したダイオードに含まれている三種類の希土類元素のうちの少なくとも1種類を含有し、該希土類元素は異なる波長での発光をさせることができるのに有効であり、前記複数のダイオードは全色のディスプレイを設けるのに有効であるエレクトロルミネセンス・ディスプレイ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明の発光デバイスを形成するために、ワイドギャップ半導体材料を、有効な量の希土類元素でドーピングして基板上に形成する。基板自身としては、シリコン、シリカ、サファイヤ、金属、セラミックおよび絶縁体のような任意の共通使用の基板を使用することができる。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/10283												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H01L 31/00, 31/0256; H01S 3/19 US CL : 257/76, 79, 89, 90, 102, 103 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 257/76, 79, 89, 90, 102, 103 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) USPTO APS EAST search terms: wide bandgap semiconductor, rare earth element, light emitting device														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X — Y</td> <td>US 5,751,021 A (TERAGUCHI) 12 May 1998 (12.05.1998), see entire document.</td> <td>1-22 — 23</td> </tr> <tr> <td>X — Y</td> <td>HANSEN et al. Applied Physics Letters, 09 March 1998, Vol. 72, Number 10, pages 1244-1246.</td> <td>1-10, 12-15, 17-21 — 23</td> </tr> <tr> <td>X — Y</td> <td>LOZYKOWSKI et al. Applied Physics Letters, 22 February 1999, Vol. 74, Number 8, pages 1129-1131.</td> <td>1-10, 12-15, 17-22 — 23</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X — Y	US 5,751,021 A (TERAGUCHI) 12 May 1998 (12.05.1998), see entire document.	1-22 — 23	X — Y	HANSEN et al. Applied Physics Letters, 09 March 1998, Vol. 72, Number 10, pages 1244-1246.	1-10, 12-15, 17-21 — 23	X — Y	LOZYKOWSKI et al. Applied Physics Letters, 22 February 1999, Vol. 74, Number 8, pages 1129-1131.	1-10, 12-15, 17-22 — 23
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X — Y	US 5,751,021 A (TERAGUCHI) 12 May 1998 (12.05.1998), see entire document.	1-22 — 23												
X — Y	HANSEN et al. Applied Physics Letters, 09 March 1998, Vol. 72, Number 10, pages 1244-1246.	1-10, 12-15, 17-21 — 23												
X — Y	LOZYKOWSKI et al. Applied Physics Letters, 22 February 1999, Vol. 74, Number 8, pages 1129-1131.	1-10, 12-15, 17-22 — 23												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>           * Special categories of cited documents:            "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier documents published on or after the international filing date            "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the prior art date of another claim or other special reason (as specified)            "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td>           "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step where the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "A" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the prior art date of another claim or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step where the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family										
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the prior art date of another claim or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step where the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the international search 19 JUNE 2000		Date of mailing of the international search report 12 JUL 2000												
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer MINHLOAN TRAN Telephone No. (703) 308-4911												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US00/10283**Box I** Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II** Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

## Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US00/10283
---

**BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING**

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-11 and 23, drawn to a light emitting device.

Group II, claim(s) 12-22, drawn to a method of making the light emitting device.

The inventions listed as Groups I and II do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Inventions II and I are related as process of making and product made. The claims of these two groups are directed to different inventions which are not linked to form a single inventive concept. The unpatentability of the Group I invention would not necessarily imply unpatentability of the Group II invention, because the device of Group I invention could be made by a process materially different from that of the Group II invention. For example, the process of claim 12 can be materially altered by using a diffusion process for adding the light emitting element to the light emitting semiconductor device.



## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ガーター、マイケル、ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ、シンシナティ、  
グレンドラ アヴェニュー 3294

(72)発明者 ステックル、アンドリュー、ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ、シンシナティ、  
サニー エイカーズ ドライヴ  
269

Fターム(参考) 5F041 AA11 AA12 CA33 CA34 CA40  
CA50